

油脂の加水分解に関する研究

(第1報) 蛹油のトキツチエル氏分解に対する酸型
イオン交換樹脂の試用

古 賀 克 也

Studies on the Hydrolysis of Fats and Oils

1. The Trial of the Using of Acidic Ion Exchange Resin for Twitchell Splitting

Katsuya KOGA

(Laboratory of Sericultural Chemistry)

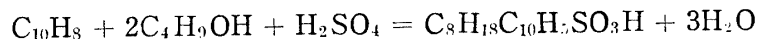
油脂の主要用途としては食用油脂、石鹼、塗料、グリセリンの製造等があるが最近では脂肪酸を原料とした界面活性剤、可塑剤潤滑油等が製造され繊維、紡織、染色業に対する脂肪酸の利用度が高くなっている。オレイン酸を分解酸化して得られるアゼライン酸を原料としたポリ尿素繊維の擡頭はとくに注目されつつある。=CH(CH₂)₇COOH 団を有する不飽和脂肪酸含有度の高い蚕蛹油よりアゼライン酸の製造に関する今井ら⁽¹⁾の研究は脂肪酸製造を天然資源に依存する現在、蚕糸業にとつても副産物利用の高度化に対し示唆を与えていると思われる。脂肪酸調製のための油脂加水分解の様式としてトキツチエル氏分解があるが近年有機反応促進に対するイオン交換樹脂の効用が提唱されつつあるので著者もトキツチエル氏分解時のイオン交換樹脂の試用について研究を行った。エステル化、アセタール合成、エステル及びアセタールアルコールシス等に対する酸再生カチオン交換剤の触媒効果が SUSSMAN⁽²⁾ により報告されて以来エステル化反応⁽³⁾、エステル加水分解⁽⁴⁾⁽⁵⁾、蔗糖加水分解⁽⁶⁾⁽⁷⁾等に対するイオン交換樹脂の触媒効用が相次いで研究された。とくに直鎖脂肪族エステルの加水分解時の触媒作用機構に関する THOMAS & DAVIES と HAMMETT 一派の論議は興味深い。かかる低級エステルに対比すればトリグリセライドの加水分解に関する研究は少なく、前記研究に示唆されて行われた WILLIAM & HAROLD⁽⁸⁾ の牛脂分解と福住、小山⁽⁹⁾ の椰子油及び大豆油のトキツチエル氏分解時に DOWEX-50 を試用した研究の2報告をみるにすぎない。前者は油脂分解剤として石油系スルホン酸ソーダを用い、後者はジブチルナフタリンスルホン酸ソーダ並びに同スルホン酸を用いている。ソーダ使用時に酸型再生 DOWEX-50 を添用すると両氏の場合充分な分解効果がみられこれを樹脂の触媒効果としている。スルホン酸使用時に樹脂添加した場合は顕著な効果はなくほんの僅少の触媒効果がみられているだけである。著者は蚕蛹油を用いて類似の条件により加水分解に対する DOWEX-50 の影響を調べたが殆んど触媒効果は認められなかつた。直鎖脂肪酸の樹脂網目構造内への吸収状態を調べたがこの結果からも上述の妥当性は説明される。

試料並びに方法

蚕蛹油は郡是製糸株式会社、宇之島工場(大分県)における操糸後の蛹より搾油したものである。精製は実験中変性を可及的さけるため硫酸次いで酸性白土精製後さらにアルカリ精製を行った。トキツチエル氏分解剤としては色々あるが自製ジブチルナフタリンスルホン酸および同ソーダを用いた。

DIBUTYL NAPHTHALENE SULFONIC ACID (DNSA) の合成

次式の反応を利用した。



ナフタリン 20 gm と *n*-ブチルアルコール 23.1 gm を逆流冷却器、攪拌装置、温度計を附した三口フラスコ内に入れ 80°C で攪拌しつつ濃硫酸 (S.G = 1.84) 80 gm を滴下する。発熱反応のため一時 120°C 位になるが (温度上昇がすぎると収率が低下する) その後 100°C 恒温に保ちつつ 2 時間加熱攪拌する。一夜放置後下層の酸水層を除去し上層粘稠部に水を添加、硫酸を加えて再び該スルホン酸を析出させる。この操作を数回行つた。次いで水溶液をエーテル振盪しエーテル層を分取し、エーテル除去後粗製品 50 gm を得た。(収率 100%) 粗製品を 10 倍量の水にとかし 20% NaOH で中和、蒸発乾涸し適量の水を加えエーテルで未スルホン化物を洗滌除去した。次ぎにエーテルを加えて 10 N-H₂SO₄ で繰返し処理すると遊離の酸はエーテル層に移行する。このエーテル溶液を 2 N-HCl で洗滌しエーテル除去後純精製品 35 gm を得た。(収率 70%)

DIBUTYL NAPHTHALENE SULFONIC ACID Na-SALT (DNSA-Na) は DNSA 溶液を苛性ソーダで中和し DNSA として 1% 濃度溶液を調製した。

イオン交換樹脂; 12% CROSS LINKS の DOWEX-50 (200-400 mesh) を約 3N-HCl で再生し水洗したもの風乾乾燥後真空デシケータ中に保存し使用した。

油脂分解: 20°C 恒温水槽中に保温した試料油 5 cc を採り、1% DNSA 5 cc 或は DNSA-Na 溶液 5 cc、或は 1% DNSA in N/2 H₂SO₄ 溶液 5 cc 等を油脂分解剤として用いた。分解管としては 2.5 × 13 cm の側管付き硬質試験管を用いた。処定量の DOWEX-50 を添加後 100°C 恒温オイルバス中で 500~550 rev/min. の速度で回転、処定時間反応させた。側管には冷却器を附した。一定時間経過後アルコール: エーテル (1: 1) 混液を加えて吸引濾過し樹脂を充分洗滌し、濾液を N/2 酒精加里で滴定した。

フェノールフタレンはこの場合指示薬としては不適當であつたため 0.75% Alkali Blue 6 B in alc. を用いた。油脂分解率は次式により計算した。

$$\text{油脂分解率} = \frac{\text{供試油分解後の酸価の増加 (分解前の油を基底)}}{\text{供試油分解前のエステル価}} \times 100$$

直鎖脂肪酸の吸収; 醋酸, カプロン酸, ラウリン酸, オレイン酸の N/5 純アセトン溶液を調製し正確に濃度決定後、各液 10 cc を 50 cc 容共栓三角フラスコに入れる。真空デシケーターで真空乾燥後室温放置した DOWEX-50 を 4 gm 宛注加し振盪静置し上澄液をピペットの先端に石棉濾過棒を附けたもので 1 cc 採取し N/20 酒精加里で ALKALI BLUE を指示薬として滴定した。一定時間放置後同様に滴定してその間の濃度変化を求めた。

結果並びに考察

精製油の性状は第 1 表の通りであつた。一般に蚕蛹油は長く放置すると酸敗が著しいと云われるが硫酸-白土-アルカリ精製によつたものは色調も軽く綺麗いで数ヶ月を経るも酸価の増加は全くみられなかつた。蛋白質、炭水化物等の不純物は硫酸精製により除去されさらに酸敗因子となる分解速度の速いグリセライドは白土精製時の高温処理のさい、殆んど分解しアルカリ精製により除去されたためと思われる。

Table 1. The properties of chrysalis oil

d_{20}^{20}	Acid value	Sap. value	Ester value	Iodine value	Av. M. W
0.9207	1.58	199.3	197.7	129.2	851

In order to refine, sulfuric acid, Japanese acid clay and sodium hydroxide were employed respectively. Av. M. W.: Average molecular weight.

Table 2. Chrysalis oil splitting rate (%)

Time (hr)	2	4	8
Oil + Distilled water	0.15	0.15	0.30
Oil + N/2-H ₂ SO ₄	0.15	0.15	0.25
Oil + DNSA-Na	0.00	0.00	0.00
Oil + DNSA-Na + DOWEX-50. (100 mg)	3.64	4.44	14.79
Oil + DNSA-Na + DOWEX-50. (200 mg)	4.04	5.36	8.23
Oil + DNSA-Na + DOWEX-50. (500 mg)	3.70	4.10	6.20
Oil + Dist. water + DOWEX-50. (200 mg)	0.15	0.25	0.46
Oil + DNSA	4.28	11.38	40.13
Oil + DNSA + DOWEX-50. (100 mg)	3.20	11.03	31.84
Oil + DNSA + DOWEX-50. (200 mg)	3.79	10.26	30.50
Oil + DNSA in N/2-H ₂ SO ₄	10.42	35.38	67.68

The chrysalis oil was taken 5 cc at 20°C. Dibutyl naphthalene sulfonic acid sodium salt (DNSA; 1% conc. as DNSA), dibutyl naphthalene sulfonic acid (DNSA, 1% conc.) and 1% DNSA in N/2 sulfuric acid employed for splitting were 5 cc respectively and the resin was DOWEX-50 (200~400 mesh, 12% cross links), being hydrogen form. Splitting rate was obtained by the following formula;

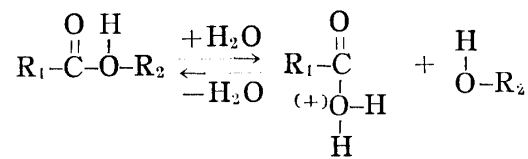
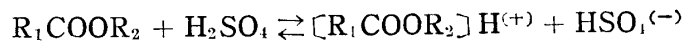
$$\frac{\text{Acid value increased on the basis of the original}}{\text{Ester value of the original}}$$

種々の条件下での油脂分解率を第2表に示した。蛹油に水或は稀硫酸を添加して 100°C で加熱した場合は 8 時間経過しても殆んど分解には変化がなかつた。DNSA-Na 溶液単独添加加熱のさいは全く分解がみられないが DOWEX-50 をそれに添加すると初めて分解する。添加量を 2% から 4% 或は 10% に増加しても分解率の増大はみられずむしろ低下した。蛹油に水を加え DOWEX-50 を添加した場合は極く僅少なから水および稀硫酸添加の場合より分解がみられる。以上の条件に対比すると DNSA 溶液単独添加の場合は遙かに分解率が優れている。従つて DNSA は DNSA-Na と同じく乳化作用を有する他にそれ自体接触作用をもつことが判る。この場合 DOWEX-50 を油に対し 2% および 4% 量添加しても DNSA 単独添加分解時と分解率は大差なく或は若干劣る結果すら見受けられた。稀硫酸を併用すると分解率は遙かに増大し著しい触媒効果が認められた。

WILLIAM et al⁽⁸⁾は石油系スルホン酸ソーダを油脂分解剤として用い著者と類似の結果を得、樹脂添加による分解率の上昇を樹脂による触媒効果と述べているが上述の結果から判るごとくこれはむしろ樹脂によるイオン交換の結果生じたスルホン酸による触媒効果と考えた方が妥当である。DOWEX-50 の 50 mg, 100 mg および 200 mg に DNSA-Na 溶液を 5 cc 宛注加し室温で 1 乃至

8時間放置し濾過，アルコール・エーテル混液で洗滌し $N/2$ 酒精加里で滴定するとそれぞれ 0.60 ~ 0.70cc であり，分解管中で 100°C , 500 rev/min. で回転しつつ1時間処理したのもでも同一であった。これは 1% DNSA 溶液 5 cc を中和するに要する滴定値と同一であり分解過程に $\text{DNSA}-\text{Na} \rightarrow \text{DNSA}$ えの変化が速やかに行われることを明示している。

エステル ($\text{R}_1-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_2$) の酸加水分解機構は有機反応論的には次の如く考えられる。 R_1 および R_2 の極性に従つて溶液中から $\text{H}^{(+)}$ イオンを吸収しこれによつて生じた中間体が水分子と衝突してアシル酸素結合分裂を行い酸とアルコールを生じ同時に $\text{H}^{(+)}$ イオンを再び放出する。



しかるにイオン交換樹脂の場合はその極性基は可成り解離していることは考えられるが $\text{SO}_3^{(-)}$ イオンが網目構造に結合しているため解離 $\text{H}^{(+)}$ イオンの拡散は考え難い。油の加水分解に樹脂が触媒作用をするには油の分子と樹脂の $\text{H}^{(+)}$ イオンとの錯イオン形成 (HAMMETT et al⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾ の云う charge transition state) が必要であるがそのためには油分子と樹脂の表面接触および樹脂 net work を通る油分子の拡散が行われねばならない。SUSSMAN⁽²⁾ は低級エステルの加水分解には成功しなかつたが THOMAS & Davies⁽⁴⁾ は AMBERLITE IR-100 を用いて触媒作用を見出し水溶液中では塩酸より効力が大かつエステル鎖長の増加と共にその効力は増大すると述べた。HASKELL & HAMMETT⁽⁵⁾ は 70% アセトンにとかした4種の低級エステルの加水分解を AMBERLITE IR-120 および等量の塩酸存在下で研究し塩酸は触媒的には樹脂よりも遙かに効果大なることを見出し THOMAS らと全く逆の結果を報告した。さらに 70% アセトンに溶かしたカプロン酸および醋酸の樹脂による短時間の吸収はカプロン酸が醋酸より遙かに少ないことを示した。これに対し DAVIES & THOMAS⁽¹¹⁾ は再び詳細な研究を行い前報の正当さを主張している。そして 70% アセトンに樹脂を浸した場合樹脂の吸収液の組成は 72%— H_2O : 28%—Acetone で外液は 75%—Acetone: 25%— H_2O であることを見出し有機物の分布は外液に好都合になつており、溶解性の乏しい長鎖状エステルは当然吸収が少なくなるものだと述べ反論している。しかるに BERNHALD & HAMMETT⁽¹²⁾ は水溶液中でも軽度の cross link をもつた樹脂は低分子量のエステル加水分解時は THOMAS らの結果と類似であるが cross link の密な樹脂は水溶液中でもあらゆる樹脂が水—アセトン系の場合と同一挙動をすることを見出し樹脂は均一系塩酸触媒より効力は少なく樹脂の相対的効力はエステル鎖長の増加と共に低下すると述べた。これらの低級エステルは何れにしる速度の遅速はあれ樹脂内へのエステル分子の拡散および分解脂肪酸の外液への拡散が容易に起りうる状態である。例えば BERNHALD & HAMMETT⁽¹⁰⁾ は樹脂の表面積が2倍に増しても加水分解速度は僅かに4~6%増すにすぎず、BODAMER & KUNIN⁽⁶⁾ は蔗糖の加水分解では樹脂の porosity が増すと転化速度が増大すると述べ樹脂内への蔗糖分子の拡散および外部への転化糖の拡散が速度決定の重要な段階としている。著者が行つた4種の脂肪酸の DOWEX-50 による吸収状態を第3表 (A) (B) よりみるとオレイン酸およびラウリン酸はカプロン酸，醋酸のごとき短鎖長酸に比し相当に拡散性が小さいことが判る。

Table 3. Concentrations of acid before and after absorption of pure acetone solutions of fatty acid by an cation exchange resin

(A)				
	Acetic A.	Caproic A.	Lauric A.	Oleic A.
C (mol) before	0.2306	0.1970	0.1995	0.1895
C (mol) after 5 mins	0.2440	0.2340	0.2515	0.2490
Differences (mol)	+ 0.0134	+ 0.0370	+ 0.0520	+ 0.0595
Increase rate (%)	+ 5.81	+ 18.78	+ 26.07	+ 31.40
(B)				
	Acetic A.	Caproic A.	Lauric A.	Oleic A.
C (mol) before	0.2234	0.1912	0.1938	0.1862
C (mol) after 10 mins	0.2036	0.2130	0.2333	0.2195
Differences (mol)	- 0.0198	+ 0.0218	+ 0.0396	+ 0.0333
Increase rate (%)	- 8.86	+ 11.4	+ 20.5	+ 17.9
C (mol) after 150 mins	0.0596	0.1664	0.2239	0.2180
Differences (mol)	- 0.1638	- 0.0248	+ 0.0302	+ 0.0318
Increase rate (%)	- 73.3	- 13.0	+ 15.6	+ 17.1
C (mol) after 240 mins	0.0167	0.1167	0.2224	0.2209
Differences (mol)	- 0.2067	- 0.0745	+ 0.0287	+ 0.0347
Increase rate (%)	- 92.5	- 39.0	+ 14.8	+ 18.6

Resin used; DOWEX-50 (200~400 mesh, 12% cross links) "Concentration" of resin; 4.0 gm per 10 ml of solution. When the resin for experiment A and B was mixed with pure acetone there were 41 and 40% increases in the apparent volume of the resin.

すなわち4時間浸漬放置した場合も10分間浸漬時と大なる濃度変化は認められない。これに反し醋酸、カブロン酸は濃度変化が大きい。HASKELL et al が行つた脂肪酸の濃度変化を DAVIES et al は樹脂内外の2液相間分配率の相異に帰しているが著者の実験では溶媒に純アセトンを用いているので脂肪酸の拡散には分配率は関与しない。

しかるにその傾向は HASKELL らと同様に浸漬直後(5分)のものでは酸に先んじて溶媒が吸収されることが示され醋酸はカブロン酸よりも遙かに吸収されることが判る。実験(A)では塩酸再生樹脂を用いた。長時間放置による脂肪酸の吸収状態を調べるため(A)で使用した樹脂を有機溶剤に浸漬、洗滌後乾燥したものを実験(B)に用いた。(A)および(B)で用いた樹脂は使用前純アセトン吸収による容積増加率を調べた処、それぞれ41および40%であつた。ラウリン酸、オレイン酸は最初の短時間における濃度変化後は長時間経過するも著しい濃度変化はなく醋酸、カブロン酸のごとき低級脂肪酸は時間経過と共に急激な変化がみられる。

すなわち前者の場合には溶媒の吸収に依存し後者の場合には最初は溶媒の吸収次いで酸分子の活潑な拡散が行われていることを示している。これらの結果より長鎖脂肪酸になる程樹脂内への吸収が困難であることが考えられる。従つて油のごとき高級脂肪酸のトリグリセライドは樹脂内への拡散吸収は当然困難となる。S. KAICHI⁽⁷⁾ はアミロース(平均分子量 3.2×10^4)のごとき高分子物質の加水分解では樹脂の触媒効果はみられなかつたと述べ SAMUELSON⁽¹³⁾ はポリリン酸が AMBERLITE IR-4B では吸着されないことを確かめ DEUEL et al⁽¹⁴⁾ はこれが加水分解するにつれて吸着量が漸

増することを見出している。蝋油のトキッチェル氏分解系では油は乳化分散しているが有機溶剤に溶存している程単一分子分散しているのではなく相当大きな粒子量をもっていることは容易に推定される。従つて著者の実験結果で樹脂の加水分解触媒効果がみられなかつたことも transition state 形成のための樹脂内への油分子の拡散が行われなかつたことによるものとして説明される。蝋油—水—樹脂系では僅少なから触媒効果はみられ樹脂表面の SO_3H 団の接触作用が暗示されているが低級エステル分解について述べられた表面効果の小なることから判るごとく事実、油脂分解剤共存下では樹脂の効果は negligible になつて了うようである。

要 約

蝋油のトキッチェル氏分解に対する酸型イオン交換樹脂の影響を調べ次記結果を得た。

1) 油脂分解剤としての DNSA-Na 溶液のみを使用した場合は全然分解がみられないが Dowex-50 添加により初めて分解する。WILLIAM et al (1953) はこの現象を樹脂の触媒効果に帰しているがこれは樹脂のイオン交換により生じたスルホン酸 (DNSA-Na \rightarrow DNSA への変型) の触媒効果である。樹脂添加量を 2% 以上用いても分解率の増大はみられない。

2) DNSA 溶液のみを使用した時は可成りの分解がみられるがこの場合には樹脂添加の効力はない。しかるに DNSA 溶液に希硫酸を併用すれば分解率は著しく増大し硫酸の触媒効果が認められる。

3) オレイン酸およびラウリン酸はカプロン酸および醋酸のごとき短鎖長酸に比し樹脂網目構造を通る拡散性は著しく小さい。

これらの結果から判るごとくトリグリセライドの加水分解に対する酸型イオン交換樹脂の触媒効果は殆んど negligible なることが認められた。

終りに臨み本稿の御校閲を賜つた九州大学農学部山藤一雄教授、本学阿久根了教授及び本研究に色々と御助言戴いた九州大学工学部竹下健次郎助教授、同農学部渡辺忠雄助教授、林勝哉氏に深謝する。

文 献

- 1) 今井甲子男・大平敏彦：信州大繊維学部研究報告 (3), 112 (1953).
- 2) S. SUSSMAN: *Ind and Eng. Chem.*, **38**, 1228 (1946).
- 3) C. L. LEVESQUE and A. M. CRAIG: *ibid* **40**, 96 (1948).
- 4) G. G. THOMAS and C. W. DAVIES: *Nature* **159**, 372 (1947).
- 5) V. C. HASKELL and L. P. HAMMETT: *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1284 (1949).
- 6) G. BODAMER and R. KUNIN: *Ind and Eng. Chem.*, **43**, 1082 (1951).
- 7) S. KAICHI: *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **30**, 844 (1957).
- 8) W. J. L. SUTTON and H. E. MOORE: *J. Am. Oil. Chemist's Soc.*, **30**, 449 (1953).
- 9) 福住一雄・小山吉人：工化, **59**, 612 (1957).
- 10) S. A. BERNHALD and L. P. HAMMETT: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1798 (1953).
- 11) C. W. DAVIES and G. G. THOMAS: *J. Chem. Soc.*, 1607 (1952).
- 12) S. A. BERNHALD and L. P. HAMMETT: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5834 (1953).
- 13) SAMUELSON, O: *Sv. Kem. Tid.*, **56**, 577 (1944).
イオン交換樹脂 (本田・垣花・吉野共著) p. 287 広川書店 (1956).
- 14) DEUEL, H. et al: *Helv. Chim. Acta* **33**, 2171 (1950).
イオン交換樹脂 (本田・垣花・吉野共著) p. 287 広川書店 (1956).

R é s u m é

Using Twitchell reagent for the hydrolysis of the chrysalis oil, the catalytic effect of the cation exchange resin was investigated.

1) When dibutylnaphthalene sulfonic acid Na-salt (DNSA-Na) was employed as fat splitting reagent and in the absence of the resin there was no fatty acid production in 8 hrs at 100° C with stirring 500-550 *rev./min.* However, the adding of resin showed an acid production and in this case there was seemed to be no advantage in the use of more than 2% resin to oil. Differing from the catalytic action of resin mentioned by William et al. (1953), this increase of the splitting rate was rather due to the catalytic action of DNSA transformed by the hydrogen form of the resin from DNSA-Na.

2) No splitting effect by the adding of resin was shown when the chrysalis oil was treated with DNSA solution. On the other hand, the addition of dilute sulfuric acid accelerated markedly the increase of the splitting rate.

3) Concentrations of acid before and after absorption of pure acetone solution of aliphatic fatty acid by the resin were measured, and oleic and lauric acid were shown to be far more small in diffusion into the resin net work, comparing with such lower chain acids as caproic and acetic acid.

Judging from these results, it could be concluded that the catalytic effect of resin for the hydrolysis of triglyceride was scarcely recognized.